

15 K 2

特 許 庁

特 許 出 願 公 告

特 許 公 報

昭33-10788

公告 昭 33.12.26 出願 昭 32.12.24 特願 昭 32-31933

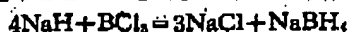
優先権主張 1956.12.24 (ドイツ国)

発 明 者	ディーテル、ゲールリツヒ	ドイツ国ローマル (ジーククライス) パツハストラーセ17
同	ウエルネル、シャバツヘル	ドイツ国ケルン、ミュールハイム、グロナウエルストラーセ30
同	フリードリツヒ、シューベルト	ドイツ国レーフェルクーゼン、ゲレルトストラーセ12
出 願 人	ファルベンフアブリケン、バイエル、アクチエンゲゼルシャフト	ドイツ国レーフェルクーゼン、バイエルウエルク
代理人 弁理士	長 井 亜 厘 山 外1名	(余5頁)

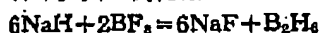
ボ ラ ナ ー ト の 製 造 法

発明の詳細なる説明

周知の如くアルカリ及びアルカリ土類金属のボラナートは一定のホウ素化合物と金属水素化合物から造ることができる。これは、例えば次式



によつて1段階で生成され、或は更に2段階又はそれ以上の段階によつて生成される。例えばモ3ルの NaBH_4 と1モルの BCl_3 とが反応して2モルの B_2H_6 を生成し、ここに得られた B_2H_6 と4モルの NaH から4モルの NaBH_4 が造られることが考えられる。更に例えば



のように一定のホウ素化合物と金属水素化合物から1段階で B_2H_6 が得られることが知られている。既知の1段階のボラナート製造法には金属水素化合物としてアルカリ水素化合物例えば LiH , NaH 或いは KH , アルカリ土類水素化合物例えば CaH_2 或いはアルミニウム水素化合物(AlH_3)が用いられる。

既知の1段階の製造法によつてボラナートを得ることの出来るホウ素化合物には BF_3 から BJ_3 に至るホウ素のハロゲン化物、 KBF_4 及び NaBF_4 のようなフルオルホウ酸塩、酸化ホウ素 B_2O_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ のようないくつかのホウ酸エステル、及び $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ のような若干のホウ素アルキル化合物がある。

これまですでに発表されているすべての方法は簡単さと収量の点で不満足であるため、現状においてもなお金属水素化合物と B_2O_3 の反応に関する

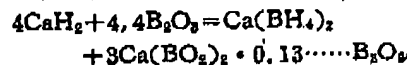
技術においては低収率にとどまっている。

次の反応



(Journ. Am. Soc. 75(1953)P 205)

に際しては特別に良好な状況においてのみに理論量のわづか19% (反応中磨砕を行わない場合)、又は理論量の64% (反応中46時間磨砕を行つた)の値が得られている。そして又



(米国特許2715057)

の反応においては触媒なしの場合理論量のわづか5.5%、触媒を用いた場合に理論量の17.8%の値が得られている。ところで酸化ホウ素はそれ自身触媒の存在下においてハロゲン化ホウ素より非常に反応しにくいのでこの反応の最終生産物即ち NaBO_2 或いは $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ のようなメタホウ酸塩がボラナートの製造のためには原料物質として不適当であると思われていた。この予想はすでにある研究において暗示的に示されている。即ちその際例えばナトリウム水素化合物と酸化ホウ素の間の反応が何故



の形式通りに行われまいかという問題が提示された。(Journ. Am. Soc 75(1953)P. 205)

本発明の対象はボラナート製造法であつて、金属元素 Al , Mg , Ca , Sr , Ba , Li , Na , K , Rb , Cs の水素化合物と上記系列にある金属のメタホウ酸塩又は

(Z)

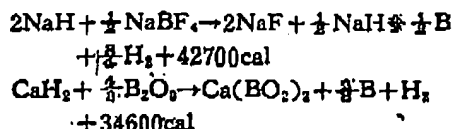
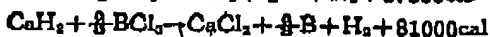
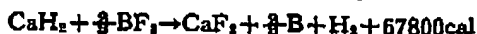
特許出願公告
昭33-10788

それと類似組成の酸化金属-酸化ホウ素-混合物（この場合の金属とは上述の配列順序において水素化物に使用した金属よりも左にないものをいう）とを100℃以上でしかも混合物の溶融点より高い温度で反応させ、そのさい水素化物であつた金属の酸化物及びメタホウ酸塩をつくつていた金属のボラナートを生成することとなる。

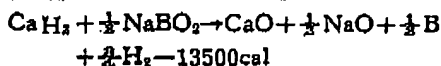
本新製造法は非常に注目すべき成果をもたらした。即ち先づ第1に収率が（触媒の使用も反応時の磨砕も行うことなしに）酸化ホウ素を用いる場合に期待されたように悪くなく、そのみならずむしろ好適な条件下で実的に定量的であることである。それから更に他の製造法では高い収率を得る目的で高すぎる反応温度を避けるために必要な厳格な規定が本発明の製造法にさいしては必要でなくなる。すでに350℃において満足すべき速さで変化がおきる反応混合物が600℃の反応温度においても亦収率を減ずることなくこれに耐えるということが明らかになつた。高価な金属水素化物の合理的な徹底的利用による高収率ということの経済的意義は明らかである。しかし又ホウ素のハロゲン化物又はホウ酸エステル或いは更にアルキルホウ素を用いる製法に対して市販の酸化ホウ素化合物から非常に簡単な方法で得られる原料化合物を用いること、及び特に酸化ホウ素を用いて理論的に可能な25%に対して最大17%しか達せられないような製造法に反して、この方法では殆んど定量的収率を以て希薄の生成物に変化するということが勿論重要なことである。

新製造法の収率のよいことと温度変化に比較的に左右されないことは次のように理論的に解明される。

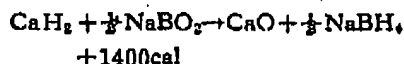
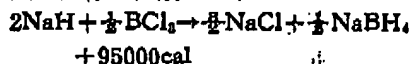
(a) 従来応用されて来た製造法においては所期反応の終結するさいに並にホウ素元素と水素元素に到る分解反応の終結の際に非常に多量の熱量が放出される。この熱量は温度の上昇と同時に反応速度の促進を招く。このような場合通常爆発的熱発生の現象が現れる。高温においては生成ホウ素-水素-化合物は不可逆的にホウ素と水素の元素に分解する。このことは例えば次のような分解反応の熱発生によつても明らかである。



この点について本発明の製造法は著しく異なる。即ち分解反応は吸熱的である。



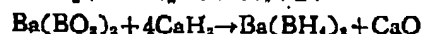
所要反応の熱発生においても亦既知の及び本製造法の間に同様な区別が生ずる。



本発明の製造法においては爆発的熱発生が起らないので反応が容易に制御されるのみならず高温における収率低下の根本原因（主としてホウ素水素化物の不可逆分解）が本発明の製造法において容易に除去される。

(b) 更に根本的な利点として、既知の製造法において生成するホウ素水素化物が特別な手段によつて過剰の金属水素化物にどこかで接触させなければならない（反応が起るためには勿論反応成分が相互に接触しなくてはならない）のに対して、 BH_4^- 陰イオンの安定化のために必要な金属イオンが最初から直接ホウ素と共に同時に存在することが理論的に事実と考えられる。このことは良好な混和によつて到達せしめられるが、しかしこの混和は当然ながら極微細な領域にまでは行うことが出来ない。一方既知の製法においては良く混和すると非常に烈しい爆発的熱発生をおこす。

本発明の製造法のより一層の根本的な進歩はすでに言及した如く、そのためにこれまでしばしば相当する金属水素化物を必要としていた LiBH_4 , NaBH_4 , KBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Ba}(\text{BH}_4)_2$ のような種々の金属のボラナートのすべてをカルシウム水素化物からつくることが出来るという事実にある。新製造法の基礎は例えば次の方程式に存する。



これには次の二つの著しい利点がつけ加えられる。

(1) 金属水素化物としてはたゞ1種、即ち CaH_2

(3)

特許出願公告
昭39-10788

(例えば特許944487によつて特に経済的につくられる)のみが用いられる。之は更に例えば多くの CaC_2 や CaO , Al , Fe , Si 及び N_2 を含むような非常に不純な未精製の製品を用いても収率或いは最終生成物の純度を損ずることがないということが発見された。

(2) えられた反応混合物に於ては目的生成物のみが非常に水及びその他の溶媒によくとける。それ故例えば水による反応混合物の簡単な抽出によつて實際的に純粋な希望するボラナートの溶液を得ることが出来る。そしてその溶液から化合物は蒸発によつて結晶の形で容易に得られる。これは又例えばカーバイドの水素化にさいして生ずるような非常に不純なカルシウム水素化物の使用にさいして有用である。

本発明の製法の実施における原則的な方法は乾燥した金属メタホウ酸塩(その金属はボラナートとして得たいものを使用する)を希望する量のカルシウム水素化物(不足又は過剰量)と混和し、その混合物を溶融点下で 100°C 以上の温度に加熱し、そのさい比較的多量の空気のような酸化性の気体及び湿気を除去しつつ行うことである。そのあと冷却した後、生成したボラナートは生成した CaO 及び時には存在する不純物から抽出で分離され単離される。しかし又生成した CaO が邪魔にならないような場合(例えば B_2H_6 —製造の場合)には反応混合物を分離することなくその目的に使うことも出来る。

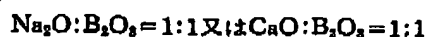
実際には収率或いは他の重要な問題を大きく左右する1連の手段が用いられる。これには例えば成分の磨砕粒度、混和の程度、混和物をブリケット成型すること、一定の時間—温度—条件の厳守、器内気体の種類と圧力等々が属している。

これらの基準は単独又はいろいろの組合せにおいて利用されうる。

実例において実施するために与えられた条件はそれぞれに応じて更に変化させることが出来る。

本発明の製法の根本的な考え(メタホウ酸と CaH_2 を反応せしめる)は更に二つの方向に拡張される。

(1) 原料混合物中における金属酸化物の酸化ホウ素に対する割合は必ずしもメタホウ酸塩の比例



になつていなくてもよい。この割合における少々の偏差は実際には元々常にメタホウ酸塩の製造の際に入つて来る。より大きな偏差例えば次の割合



は有害(収率低下)である。

又例えば



のような他の場合にはより大きな偏差も害がない。(原料が多いだけで収率は上昇しない)。

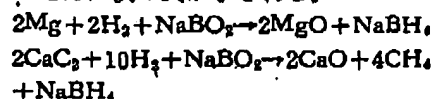
以上を綜合するとメタホウ酸の化学量論的割合からのあまり大きいかたよりは避けるべきであるということが明らかにされる。

(2) (a) 本発明の製造法において CaH_2 を SrH_2 でおきかえると、それから尚 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 以外のすべてのボラナートが得られることかわかる。更にこれを BaH_2 に変えるとこの製法はもはやバリウム及びアルカリ金属のメタホウ酸塩にしか応用出来なくなり、そのさいにこの方法では $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ の他にも $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$ ももはや得られない。このようにして金属の列、 Ca , Sr , Ba , Li , Na , K , Cs を考えると、これらのうちの一つの金属の水素化物と同一又はその右側に位置している一つの金属のメタホウ酸塩とからメタホウ酸になつていた金属のボラナート及び水素化物をつくつていた金属の酸化物がつくられる。その間にあつてカルシウム水素化物は(1)先に記載した列においてその端に位置するため普遍的に使用出来ること(2)例えば CaC_2 から容易につくられること(3)酸化物や水酸化物他の水素化物に比べての難溶性なることの3点によつてこの製法においてとりわけよく使用される。

(b) 上に述べた列は更に尚左方に延長することが出来る。そうすると金属 Al 及び Mg は Al , Mg , Ca , Sr という配置を占めることがわかつた。

この知識の實際的価値は(CaH_2 に比較して) MgH_2 及び AlH_3 が入手しにくいことから当然減ぜられる。 AlH_3 の代りに幾分入手しやすいアラナートが使用出来る。

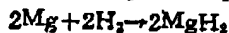
(c) 本発明の着想のもう一つの拡張は水素化物製造と本発明の反応を結合することにある。例えばこのために次の式が示される。



(4)

特許出願公告
昭33-10788

この中で



は本発明における反応に先行する。こゝではすでに知られている製造法と新しい製造法との組合せである。

(d) 本発明の着想の他の拡張又は収束は反応に際して生成する金属酸化物を例えば SiO_2 のような酸無水物によつて捕捉する ($\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgSiO}_3$) ことである。そうすると例えばより好都合な反応平衡の状態或いは副生成物の難溶性がえられる。(以下温度は摂氏とする)。

例 1

片状のメタホウ酸ナトリウム10kg ($\text{Na}_2\text{O}:\text{R}_2\text{O}_3$ 比が NaBO_2 の組成の一般的な分析値から理論値の0.5%を超えない偏りをもち、0.7重量%の含水量を示す)を20kgの片状の工業用カルシウム水素化物と粉砕機中で混和し粉砕する。こゝに添加したカルシウム水素化物は独乙特許第944487号の方法に従つて市販カーバイドから水素化してつくられたもので次のものを含む。

66.5重量%の	CaH_2
11.5 "	CaC_2
約19 "	CaO
約2 "	その他の成分

粉砕機としては湿式振動ミルを用いる。(磨砕液:ベンジン、磨砕時間:8時間)乾燥した粉末状混合物はブリケットにかためられ分析される。これは次の組成を有する。

32.9重量%の	NaBO_2
44.1 "	CaH_2
7.4 "	CaC_2
13.0 "	CaO
2.6 "	その他の成分

このブリケットはオートクレーブにつめられ、電氣的内部加熱装置によつて30気圧の H_2 -気体中で反応混合物の加熱を行う。350°において反応がおこり、これは温度が自然に480°に上昇することにより証明される。次いで反応物は電気炉によつて450°に保たれる。350°における反応開始から数えて5時間の後、オートクレーブを室温まで冷却する。全反応時間中30気圧を保つていた水素はぬき出され、そして混合物はオートクレーブからとり出される。これは乾燥空気に対して不変で次の組成を有する。

の組成を有する。

17.8重量%の	NaBH_4
1.3 "	NaBO_2
1.2 "	CaH_2
6.8 "	CaC_2
69.7 "	CaO
3.2 "	その他の成分

収率は使用 NaBO_2 から計算して理論量の94.5%で、過剰に使用した CaH_2 から計算して89.2%であつた。

(A) 反応混合物の一部を水で抽出した。2kgの反応生成物を4lの水で外から冷却することなく処理した際、温度は約80°に上つた。存在していた CaO , CaH_2 及び CaC_2 は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ となり、これは吸濾した際900cm³の濾液とヌツチエ上にのこつた泥状物として得られた。ヌツチエ上の泥状物は全量4lの水で抽出した。全濾液(約5l)は352gの NaBH_4 及び30gの他の成分(主として NaBO_2)を含む。生成した NaBH_4 は約98.9%の収率で水溶液に移行した。

減圧下30~80°で溶液を完全に蒸発すると392gの固形物 (NaBH_4 の含有量347g = 88.5重量%の NaBH_4) を得た。

(B) 反応生成物の他の部分をメタノールで抽出するか、或いは(A)で得られた固形物をメタノールから再結晶して94%収率(反応混合物の NaBH_4 含有量から計算して)で99.3%の NaBH_4 を得た。この際約11重量%の NaBH_4 を含む溶液が室温から-50°に冷却された。

例 2

例1と全く同様にメタホウ酸カリウム塩と工業用カルシウム水素化物から混合物をつくり、磨砕し、ブリケットにする。これは次の組成を有する。

36.9重量%の	KBO_2
38.1 "	CaH_2
4.5 "	CaC_2
18.0 "	CaO
2.5 "	その他の成分

反応は例1の条件に従つて同様な装置の中で行われ、次の組成の生成物をえた。

23.7重量%の	KBH_4
0.3 "	KBO_2
0.4 "	CaH_2

(5)

特許出願公告
昭33-10788

4.3 "	CaC ₂
68.4 "	CaO
2.9 "	その他の成分

即ち、使用KBO₂は理論量の97.4%まで、そしてCaH₂は理論量の96.6%までKBH₄に変化した。

KBH₄の単離は例1(A)と同様に行つたがたゞ70°で濾過したことだけ異なる。2kgの反応生成物から得られた5lの濾液から収率理論量の99.1%を得た。濾液の-15°への冷却にさいしてKBH₄の一部が析出した。-15°に冷却した後濾液は反応混合物の次の部分の抽出に用い、かくして得られた濾液をふたゝび-15°に冷却する。すると粗製品に含まれているKBH₄を理論量の96.2%の収率で99.8%の純度で得た。

例 3

8.4kgのメタホウ酸ナトリウム塩と21.6kgの市販カルシウムカーバイドを例1に記載したように、ブリケットにかため、処理する。ブリケットの分析値は次のようであつた。

27.6重量%の	NaBO ₂
61.8 "	CaC ₂
8.7 "	CaO
1.9 "	その他の成分

ブリケットは例1に示した装置中H₂気流中(初速1Nm³/h)60気圧で加熱する。350°で反応が開始し、そしてそのために温度は速かに700~780°に上昇する。60気圧700°において反応混合物にH₂(1から12Nm³/hに変化する)を送入する。そして流出気体は30容量%のCH₄と70%のH₂の組成を示す。5時間反応せしめる。30.0kgの原料から23.6kgの反応生成物をうる。この(CH₄生成につかわれた)6.4kgの重量損失は

12.2kgのCaH₂が18.3kgのCaC₂から生成するの由来している。それは分析値では18.5kgのCaC₂である。反応生成物は次の組成を有する。

NaBH ₄	17.2重量%	=	4.06kg
NaBO ₂	—		—
CaH ₂	5.1	=	1.20kg

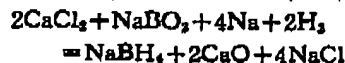
CaC ₂	0.3重量%	=	0.71kg
CaO	72.4	=	17.1 kg
その他の化合物	5.0	=	1.18kg

それ故使用NaBO₂は理論量の85.1%が、又CaC₂は理論量の73.9%がNaBH₄に変化したことになる。NaBO₂の理論的变化に不足する14.9%の損失はこれによるとB及びNaHのような分解生成物になつた。

反応混合物の後処理及結果は例1と同様である。

例 4

222重量部の塩化カルシウムと66重量部のメタホウ酸ナトリウムとの混合物を攪拌オートクレーブ中5時間完全に乾燥した水素気流中約300°で乾燥する。次いで攪拌しつつ92重量部の砂状金属ナトリウムを2時間を要して少しづつ加え、更に5時間攪拌をつづける。次いでオートクレーブを閉じ、水素圧を30気圧まで高め、この水素圧を一定に保ちつつ400~600°に加熱する。温度上昇によつてみずから開始した反応(次の合成方程式



によつて行われる)の終了後、水素圧を去り反応塊を水素気流中冷却した後オートクレーブからとり出す。

適当な溶剤例えば液体アンモニア或いはイソプロピルアミンで抽出してナトリウムボラナートを純粋な形で良好な収率で単離した。

特許請求の範囲

金属元素Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Caの水素化合物と上の列にある金属の中前述の配列順序において水素化金属より左側に位置していないもののメタホウ酸塩或いは類似組成の金属酸化物一酸化ホウ素一混合物とを水素圧の下に100°以上且つ混合物の溶融点以下の温度で反応させ、その際メタホウ酸塩をつくつていた金属のボラナート及水素化合物をつくつていた金属の酸化物を生成することを特徴とするボラナート製造法。